



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09094357 A**(43) Date of publication of application: **08.04.97**

(51) Int. Cl

**A63H 27/10**  
**B29C 47/02**  
**B32B 9/00**  
**B32B 15/08**  
**B32B 27/28**  
**B32B 27/32**  
**// B29L 9:00**

(21) Application number: **07253578**(22) Date of filing: **29.09.95**(71) Applicant: **KURARAY CO LTD**(72) Inventor: **HARITA SHIGEYUKI**  
**FUKUTOME SUSUMU**(54) **BALLOON**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a balloon having an excellent floating and holding ability and high strength in spite of a small size.

**SOLUTION:** This balloon includes each at least one layer of ethylenevinyl ester copolymer saponificated matter layers (layers A) having 1 to 10 $\mu$ m thickness and heat sealing layers (layers B) having 5 to 25 $\mu$ m thickness and consisting of thermoplastic resin layers stretched or rolled

to  $\geq 1.5$  times in area magnification in a longitudinal and/or transverse direction. A ratio (thickness of the layers A)/(thickness of the layers B) is 20.8 and the weight per unit area is 226g/m<sup>2</sup>.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-94357

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 3 H 27/10			A 6 3 H 27/10	H
B 2 9 C 47/02		9349-4F	B 2 9 C 47/02	
B 3 2 B 9/00			B 3 2 B 9/00	A
15/08			15/08	H
27/28	1 0 2		27/28	1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-253578

(22) 出願日 平成7年(1995)9月29日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 榛田 滋行

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 福留 進

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 バルーン

(57) 【要約】

【課題】 小型であるにもかかわらず浮遊保持能力に優れ、高強度であるバルーンを得ること。

【解決手段】 厚みが1～10 $\mu$ mのエチレン-ビニルエステル共重合体けん化物層(A層)と、厚みが5～25 $\mu$ mで縦およびまたは横方向に面積倍率で1.5倍以上に延伸または圧延された熱可塑性樹脂層からなるヒートシール層(B層)とを各々少なくとも1層含み、  
(A層の厚み) / (B層の厚み)  $\leq$  0.8であり、単位面積あたりの重量が26g/m<sup>2</sup>以下である積層フィルムからなるバルーン。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚みが1～10 $\mu\text{m}$ のエチレンービニルエステル共重合体けん化物層（A層）と、厚みが5～25 $\mu\text{m}$ で縦および／または横方向に面積倍率で1.5倍以上に延伸または圧延された熱可塑性樹脂層からなるヒートシール層（B層）とを各々少なくとも1層含み、

（A層の厚み）／（B層の厚み） $\leq 0.8$ であり、単位面積あたりの重量が26 $\text{g}/\text{m}^2$ 以下である積層フィルムからなるバルーン。

【請求項2】 金属および／または金属酸化物の薄層を有する、請求項1記載のバルーン。

【請求項3】 A層が押出ラミネートされてなる、請求項1または2記載のバルーン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、小型でも浮遊能力の改善された高強度のバルーンに関するものであり、とくに回転楕円体、球体、円柱状、円錐状、正四面体、立方体、飛行機、星、魚、鳥、昆虫、獣、天使などに形作られ、玩具・販売促進用品・ショーウィンドー内のデコレーション・屋外での看板などのデコレーション用に好適に用いられる。

## 【0002】

【従来の技術】大型の飛行船などの膜材料としては、ナイロンやポリエステルに布にゴム引きしたものや、ポリ塩化ビニルのシートが用いられている。しかし浮遊時間の長寿命化のためにガスバリアー性を改善しようとする、シートの厚みを厚くする必要があり、膜の重量が大きくなり、小形化した時には浮遊しなくなる。

【0003】特開昭58-22163号公報には、エチレンービニルエステル共重合体けん化物（以下EVOHと略称する）とポリウレタンとの積層物を、大型軽量輸送機器に用いることが述べられている。このものはガスバリアー性と耐候性が非常に改良されてはいるが、本発明の小型のバルーンには適用できないし、ポリウレタンの延伸に関する記述がない。

【0004】玩具用バルーンにおいては、天然ゴムや、アルミニウムを蒸着したポリエチレンやポリプロピレンフィルムが広く用いられている。これらは小さくても浮遊はするが、ガスバリアー性が十分でなく、形態保持能力に劣る。一方、アルミニウムを蒸着したナイロンフィルムやEVOHフィルムとポリエチレンとのラミネートフィルムも使用されており、かかる構成のバルーンはガスバリアー性が改善されている。

【0005】特開昭62-111734号公報には、プラスチックフィルム（EVOHの二軸延伸フィルムなど）に金属蒸着層を有し、プラスチックフィルムの反対面にリニア低密度ポリエチレン層を有するバルーン形成用積層フィルムについての記載がある。しかし、該公報にはリニア低密度ポリエチレン層を延伸することに

関する記載がない。

【0006】実開昭63-145629号公報には、厚さ20 $\mu\text{m}$ 以下の透明なEVOHフィルムの上に、厚さ30 $\mu\text{m}$ 以下の透明なポリオレフィン樹脂のフィルムを積層してなるバルーン用フィルムについての記載がある。しかし、該公報にもポリオレフィン樹脂のフィルムを延伸することに関する記載がない。

【0007】特開平2-43036号公報には、二軸延伸ガスバリアー性樹脂層とヒートシール層の積層フィルムからなるバルーンが記載されている。しかし、かかる構成のバルーンにおいてはガスバリアー性樹脂層は基材フィルムとなるため薄層にすることができず、さらにシール強度確保のためポリエチレンの厚みも薄くできず、結果として小型のバルーンでは浮遊能力が不足していた。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかして本発明は上記のような従来技術の欠点を解消するために創案されたものであり、小型バルーンに適用可能で、高強度で、しかも浮遊保持能力が十分満足できるバルーンを得ることを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は、上記問題点の認識のもとに鋭意研究を重ねた結果、厚みが1～10 $\mu\text{m}$ のエチレンービニルエステル共重合体けん化物層（A層）と、厚みが5～25 $\mu\text{m}$ で縦および／または横方向に面積倍率で1.5倍以上に延伸または圧延された熱可塑性樹脂層からなるヒートシール層（B層）とを各々少なくとも1層含み、（A層の厚み）／（B層の厚み） $\leq 0.8$ であり、単位面積あたりの重量が26 $\text{g}/\text{m}^2$ 以下である積層フィルムからなるバルーンを提供することによって達成される。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明において、A層に用いられるEVOHは公知のものが使用可能である。EVOHのエチレン含量はガスバリアー性と成形加工性の点から、20～60モル%含むものが好ましく、25～50モル%含むものがより好ましく、25～45モル%含むものがさらに好ましい。EVOHのけん化度はガスバリアー性と熱安定性の点から、けん化度の高いものが好ましく、けん化度は90モル%以上のものが好ましく、95モル%以上のものがより好ましく、98モル%以上のものがさらに好ましい。EVOHのメルトフローレート（210℃、2.16 $\text{kg}$ 条件下ASTM D1238の方法で測定）は成形加工性の点から、0.1～50 $\text{g}/10$ 分のものが好ましく、0.5～30 $\text{g}/10$ 分のものがより好ましく、1～20 $\text{g}/10$ 分のものがさらに好ましい。

【0011】また、A層に用いられるEVOHは単一の組成のもののみならず、エチレン含有量、重合度あるい

はけん化度等、その樹脂組成が互いに異なる2種類以上のEVOHの混合物であってもよい。さらにガスバリア性を悪化させない範囲内において、他のモノマーを共重合させても良い。加工性、接着性、印刷性、スリッブ性などを改善するために各種添加物を添加しても良いし、特開平6-298847号公報に記載されているような過酸化水素水処理を行っていても良い。

【0012】本発明において、A層の厚みは、1~10 $\mu$ m、好適には2~8 $\mu$ m、より好適には2~6 $\mu$ mである。A層の厚みが1 $\mu$ m未満ではEVOHにピンホールが発生しやすく、またガスバリア性が十分でない。10 $\mu$ mを越えるとガスバリア性は十分あるが、得られた積層フィルムが重くなり、小型のバルーンには適用できなくなる。

【0013】本発明において、A層を形成する方法は、B層上への押出ラミネートであることが好ましい。小型のバルーンでも浮遊させるには、全層厚みを薄くすることが重要である。ドライラミネートのように、A層を一旦フィルム化した後B層と積層する場合、A層のフィルム化時のフィルム強度の要求により薄膜化に限界が生じる。一方、押出ラミネートの場合は、熱溶解したEVOHをフィルム化することなく、B層に積層し、後に冷却・固化させてA層を形成するので薄膜化が容易である。かかる押出ラミネートを行う際には、軽量化の観点からは、EVOH層単独のラミネートが好ましいが、EVOHと他の熱可塑性樹脂との共押出コートとするほうが製膜性が良好な場合も多く、その観点からは共押出ラミネートによってA層を形成してもよい。かかる場合にはEVOH層(A層)と熱可塑性樹脂層(C層)とが同時に形成されることになる。

【0014】共押出ラミネートによりA層およびC層を形成する場合、C層に用いる樹脂としては、熱可塑性樹脂であれば特に制限はない。また、相手樹脂が二層以上の多層であっても良いが、薄膜化の観点より、一層でしかも共押出しの場合にEVOHと接着するものが好ましい。このような熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、カルボキシル基あるいはエポキシ基を含有するポリオレフィンなどがあげられる。前記カルボキシル基は、主鎖にあっても側鎖にあっても良いし、金属塩の形で存在していてもよい。共押出ラミネート後の積層フィルムのA層の位置は、最外層であってもよいし、中間層にあってもよい。C層は複数の層であっても構わず、C層の合計厚みに特に制限はないが、積層フィルムの薄膜化の観点より、1~10 $\mu$ m、好適には1~5 $\mu$ m、より好適には1~4 $\mu$ mである。

【0015】押出ラミネートまたは共押出ラミネートでB層との接着力が十分でない時には、B層のラミネート面にコロナ処理や火炎処理などで活性化させ、さらにアンカーコート剤などを併用しても良い。また、押出ラミネートまたは共押出ラミネートする溶融体のラミネート

面に、オゾン処理などを行っても良い。

【0016】本発明において、B層に用いられる熱可塑性樹脂としては種々の物が使用可能であり、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのエチレンを主成分とする重合体、プロピレンホモポリマー、プロピレン-エチレン共重合体などのプロピレンを主成分とする重合体、4-メチルペンテン-1を主成分とする重合体などのポリオレフィン、ポリメタキシリレンアジポアミド、ポリ $\epsilon$ -カプロラクタム、ポリヘキサメチレンアジポアミドなどのポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ $\epsilon$ -カプロラクトンなどのポリエステルなどが例示される。これらのうち高密度ポリエチレン、プロピレンホモポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリ $\epsilon$ -カプロラクタムが得られたバルーンの膜強度およびシール強度の点で好ましい。また、軽量性という観点からは、比重の小さいポリオレフィン系の樹脂を使用することも好ましい。

【0017】B層は縦および/または横方向に面積倍率で1.5倍以上延伸または圧延されていることが重要であり、好適には2倍以上、より好適には2.5倍以上、さらに好適には4倍以上、特に好適には8倍以上のものである。面積倍率が1.5倍未満では、得られたバルーンのシール強度が低くなり、バルーンが破袋しやすくなるとともに、バルーンの膜の強度も低下する。また多色印刷時のピッチ合せが困難となり意匠性が低下しやすい。

【0018】B層の厚みは5~25 $\mu$ m、好適には7~20 $\mu$ m、より好適には8~20 $\mu$ m、特に好適には8~15 $\mu$ mである。B層の厚みが5 $\mu$ m未満では、得られたバルーンの膜の強度が低下し、バルーンが破袋しやすくなる。また多色印刷時のピッチ合せが困難となりやすい。25 $\mu$ mを越えると得られた積層フィルムが重くなり、小型のバルーンには適用できなくなる。

【0019】B層のフィルム化方法は、熱可塑性樹脂を押出機で溶融させ、丸ダイまたはTダイより吐出・冷却し原反を得た後、ダブルバブル法、テンター法、ロール法などを組合せて一軸または二軸延伸する方法や、ロール圧延する方法などの公知の方法が採用可能である。

【0020】本発明において、B層を最内層とし、ヒートシール層に用いることが重要である。ここでいうヒートシールとは、通常のヒートシールのみならず、熱切断時に同時に接着する、いわゆる溶断シールをも含むものである。一定以上の厚みを有するB層がヒートシール層であることにより、シール強度を確保でき、小型のバルーンを作成可能となる。A層をヒートシール層にした場合には、B層よりも厚みが小さいためにシール強度の面から不利である。

【0021】本発明において、(A層の厚み)/(B層の厚み) $\leq$ 0.8、好適には0.6、より好適には0.

5であることが重要である。積層フィルム全体の厚みが薄いため、(A層の厚み)/(B層の厚み)が0.8を越えると、B層厚みが薄くなりすぎヒートシール強度が確保できない。

【0022】本発明において、積層フィルムの単位面積あたりの重量が $26\text{ g/m}^2$ 以下、好適には $24\text{ g/m}^2$ 以下、より好適には $20\text{ g/m}^2$ 以下である。単位面積あたりの重量が $26\text{ g/m}^2$ を越えると、小型のバルーンでは浮遊しなくなる。

【0023】本発明において、金属および/または金属酸化物の薄層(以下蒸着層と略称する)を積層フィルム上に形成することがガスバリア性の改善の点から好ましい。特に本発明においてはEVOH層の厚みが小さいのでガスバリア性の改善効果が得られやすい。金属および/または金属酸化物の薄層の存在位置は、層の最内層側以外なら特に制限はなく、(A)/蒸着層/(B)、(A)/熱可塑性樹脂/蒸着層/(B)、蒸着層/(A)/(B)、蒸着層/(A)/熱可塑性樹脂/(B)などが例示される。

【0024】本発明において、蒸着層を形成する方法としては、蒸着による方法が代表例としてあげられる。蒸着方法としては、抵抗加熱、誘電加熱、電子ビーム加熱などによる物理蒸着、スパッタリング、プラズマ化学蒸着など公知の方法が採用可能である。化学蒸着の場合にはEVOHフィルム表面をプラズマ処理し、ついで該表面に化学蒸着を行う方が好ましい。また物理蒸着の場合にはEVOHフィルム表面をアンカーコート処理し、ついで該表面に物理蒸着を行う方が好ましい。

【0025】蒸着層は、バルーン全面に存在した方が形態保持性の点では有効であるが、意匠性の観点から一部のみに存在しても良い。そのような方法としては、抜き蒸着加工(パーライト加工・パスター加工などの名で行われているもの)あるいはストライプ蒸着などを例示できる。

【0026】本発明において、薄層を形成する金属および/または金属酸化物とは、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、リン、チタン、クロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、ジルコニウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、テルル、白金、金、鉛、ビスマスなどの金属およびそれらの酸化物があげられ、これらの1種あるいは2種以上の混合物を用いても良い。薄層にこれらの金属および/または金属酸化物が存在すれば原料に制限はなく、ケイ素の場合を例示すれば、化学蒸着により薄層を形成する場合には、シラン、ヘキサメチルシロキサンなどの金属化合物が用いられ、物理蒸着により薄層を形成する場合には、ケイ素、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素などが用いられる。薄層には、金属および/または金属酸化物だけでなく、さらに窒化物を含んでいても良い。

【0027】これらの内アルミニウム、アルミナ、ケイ素酸化物(以下 $\text{SiO}_x$ と略称する)、 $\text{SiO}_x$ とアルミナとの混合物、 $\text{SiO}_x$ とホウ素酸化物混合物との混合物、 $\text{SiO}_x$ と窒化ケイ素との混合物などが好ましい。 $\text{SiO}_x$ のxの値は1~2、好ましくは1.3~2、より好ましくは1.5~2である。薄層の厚みは30~10000オングストローム、好ましくは50~5000オングストローム、より好ましくは70~2000オングストロームである。

10 【0028】本発明のバルーンは、特に玩具用、デコレーション用に、好適に使用されるが、バルーンの大きさとしては、バルーンにヘリウムなどのガスを、1~20リットル充填できる程度のものが好適であり、1~10リットル充填できる程度のものが特に好適である。

【0029】

【実施例】以下実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれによってなんら限定を受けるものではない。なお部、%とあるのは、特に断りのない限りいずれも重量基準である。

20 【0030】実施例1

B層として、片面コロナ処理された厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の二軸延伸ポリプロピレンフィルム(以下OPPと略す)(面積倍率50倍)を用い、該OPP面に、アンカーコート剤{東洋モートン(株)製AD-503A/CAT10}を固形分として $0.2\text{ g/m}^2$ 塗布し、溶剤を蒸発させ、エチレン含有量27モル%、ビニルエステル成分のけん化度99.5モル%のEVOH(A)(MI $8\text{ g/10分}$ )を $200^\circ\text{C}$ でA層がOPPのアンカーコート処理面と接触するように押し出しコートを行い、OPP/EVOH( $4\text{ }\mu\text{m}$ )構成の積層フィルムを得た。

30 【0031】圧力 $1\times 10^5\text{ Torr}$ で、アルミニウムを電子ビームで加熱しアルミニウム蒸気を、該積層フィルムのEVOH面に蒸着した。該アルミニウム蒸着層の厚みは500オングストロームであった。得られた蒸着フィルムのOPP面が内層となるようにして円形に溶断シールを行い、ヘリウムガス導入口を備えた長径 $25\text{ cm}$ の回転楕円体のバルーンを得た。該バルーンは、5日間形態を保持しながら浮遊した。

【0032】実施例2

40 B層として、片面コロナ処理された厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のOPP(面積倍率50倍)を用い、該OPP面に、アンカーコート剤{東洋モートン(株)製AD-503A/CAT10}を固形分として $0.2\text{ g/m}^2$ 塗布し、溶剤を蒸発させ、エチレン含有量27モル%、ビニルエステル成分のけん化度99.5モル%のEVOH(A)(MI $8\text{ g/10分}$ )を $200^\circ\text{C}$ で、ポリアミド6{宇部興産(株)製UBEナイロン1024FD-1}50重量%とジアミン成分がヘキサメチレンジアミン、多価カルボン酸成分がイソフタル酸とテレフタル酸のモル比が30:70からなる非晶性ポリアミド50重量%からなる

ポリアミド組成物 (C) を 250℃ で二重二層となし、A層がOPPのアンカーコート処理面と接触するように共押しコートを行い、OPP/EVOH (3 μm) / ポリアミド組成物 (2 μm) 構成の積層フィルムを得た。

【0033】実施例1と同様にアルミニウム蒸着を施し、該蒸着フィルムPET面が内層となるようにして溶断シールを行い、バルーンを得た。該バルーンは、5日間形態を保持しながら浮遊した。

#### 【0034】実施例3

片面コロナ処理された厚さ12 μmのPET (面積倍率9倍) をB層として用い、エチレン含有量27モル%、ビニルエステル成分のけん化度99.5モル%のEVOH (A) (MI 8g/10分) を200℃で、カルボン酸変性超低密度ポリエチレン {三井石油化学工業 (株) 製 SF600} (C) を220℃で二重二層となし、C層がPETのコロナ処理面と接触するように共押しコートを行い、PET/カルボン酸変性超低密度ポリエチレン (3 μm) /EVOH (4 μm) の積層フィルムを得た。

【0035】実施例1と同様にアルミニウム蒸着を施し、該蒸着フィルムPET面が内層となるようにして溶断シールを行い、バルーンを得た。該バルーンも、5日 \*

\* 間形態を保持しながら浮遊した。

#### 【0036】実施例4

実施例1においてアルミニウム蒸着を施さなかったことを除いては実施例1と同様にしてバルーンを得た。このバルーンは3日間形態を保持しながら浮遊した。

#### 【0037】比較例1

実施例1において、厚み20 μmのEVOHフィルムをドライラミネートにより積層した以外は、実施例1と同様の条件でバルーンを得た。該バルーンの形態保持性は良好であったが、空中浮遊性に劣っていた。

#### 【0038】比較例2

実施例1において、B層の厚みを30 μmに変更した以外は、実施例1と同様の条件でバルーンを得た。該バルーンの形態保持性は良好であったが、空中浮遊性に劣っていた。

#### 【0039】比較例3

実施例2において、B層として厚み15 μmの無延伸ポリプロピレンフィルムを用いた以外は、実施例1と同様の条件でバルーンを得た。該バルーンはヘリウム注入時パンクした。

#### 【0040】

#### 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
A層厚み (μm)	4	3	4	4	20	4	4
B層材料	PP	PP	PET	PP	PP	PET	PP
B層面積延伸倍率	50	50	9	50	50	9	1
B層厚み (μm)	20	12	12	20	20	30	20
C層材料	—	ナイロン	変性PE	—	—	—	—
C層厚み (μm)	—	2	3	—	—	—	—
(A) / (B)	0.20	0.15	0.33	0.20	1.0	0.13	0.27
重量 (g/m <sup>2</sup> )	23	17	22	23	42	41	23
積層方法	押しコート	共押しコート	共押しコート	押しコート	ドライス	押しコート	押しコート
蒸着膜	あり	あり	あり	なし	あり	あり	あり
形態保持日数	5	4	5	3	10	5	パンク
浮遊性	良好	良好	良好	良好	不良	不良	—

#### 【0041】

【発明の効果】以上説明したように本発明のバルーンは、小型でも浮遊能力が改善されており、高強度であり、とくに回転楕円体、球体、円柱状、円錐状、正四面

※ 体、立方体、飛行機、星、魚、鳥、昆虫、獣、天使などに形作られ、玩具・販売促進用品・ショーウィンドー内のデコレーション・屋外での看板などのデコレーション用に好適に適用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

B32B 27/32

// B29L 9:00

識別記号

庁内整理番号

FI

B32B 27/32

技術表示箇所

C